

Docket No.: M1071.1861
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Hiroshi Nagakubo, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Filed: Concurrently Herewith

For: CONDUCTIVE PASTE, METHOD FOR
MANUFACTURING SOLAR BATTERY,
AND SOLAR BATTERY

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

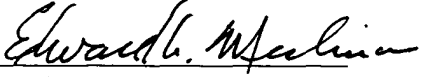
Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-273151	September 19, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: August 28, 2003

Respectfully submitted,

By 

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

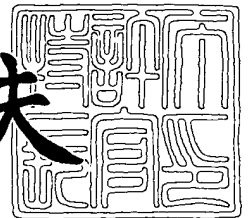
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 3 1 5 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 7 3 1 5 1]

出 願 人 株式会社村田製作所
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 7 8 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 32-0823

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/22
H01B 1/00
H01L 31/04

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
 製作所内

 【氏名】 長久保 博

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
 製作所内

 【氏名】 足立 史哉

【特許出願人】

 【識別番号】 000006231

 【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

 【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

 【代表者】 村田 泰隆

 【電話番号】 075-955-6731

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005304

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性ペースト

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Al 粉末、ガラスフリット、有機ビヒクル、および該有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有し、該粒子は有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも 1 種であることを特徴とする、Si 太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペースト。

【請求項 2】 前記有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の大きさは、平均粒子径で $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の導電性ペースト。

【請求項 3】 前記有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の含有量は、前記 Al 粉末 100 重量部に対して $1 \sim 10$ 重量部であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

本発明は Si 太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペーストに関する。

【0001】

【従来の技術】

Si 太陽電池の構造としては、例えば図 1(a) にその断面構造を示すものがある。Si 太陽電池 1 は、p-Si 層 2a と n-Si 層 2b とからなる Si ウエハ 2 と、Si ウエハ 2 の n-Si 層 2b 側に形成された受光面電極 3 と反射防止膜 4 と、Si ウエハの p-Si 層 2a 側に形成された裏面電極 5 とからなる。

【0002】

従来より、Si 太陽電池の裏面電極として、特に電極形成に伴う加工性を考慮した場合、Al 粉末とガラスフリットを有機ビヒクル中に分散させた Al ペーストを使用することが有効な手段である。

【0003】

Al ペーストによる裏面電極 5 は、次のように形成される。すなわち、まず Si ウエハ 2 の p-Si 層 2a 側全面に、Al 粉末 5a とガラスフリットを有機ビヒクル中に分散させた導電性ペーストをスクリーン印刷などで塗布し、乾燥させ

る。その後、近赤外線炉にて、大気雰囲気中で、Al 粉末の融点すなわち 660℃以上の温度で焼成し、有機成分を除去して Al 粉末 5a を焼結させて膜厚 40 ~ 100 μ m 程度の裏面電極 5 を得る。

【0004】

この焼成の際に、裏面電極 5 付近を拡大した図 1 (b) に示すように、裏面電極 5 は p-Si 層 2a と反応して、接合界面の p-Si 層 2a 側に Al-Si 合金層 2c が形成され、さらに Al-Si 合金層 2c を介して p-Si 層 2a の内部に Al イオンが拡散し、p+電解層 2d が形成される。Al-Si 合金層 2c および p+電解層 2d は、裏面電極 5 の p-Si 層 2a に対するオーミック接触性を確保するとともに、長波長光反射効果、電子再結合防止効果、内部電解向上効果などによって Si 太陽電池特性を向上させる働きを持つ。

【0005】

これらの Si 太陽電池の裏面電極用導電性ペーストについては、従来技術として特許文献 1 ~ 3 に、基本材料構成、有機ビヒクル、ガラスフリット、および Al 粉末に関して、種々の有効な技術が開示されている。そして、これらの技術により、Si 太陽電池の裏面電極として、上記した p-Si 層に対するオーミック接触性を確保するとともに、長波長光反射効果、電子再結合防止効果、内部電解向上効果などの Si 太陽電池特性、および電極形成性が向上されている。

【0006】

また、特許文献 4 には、ペースト材料の Al 粉末の一部を Si 粒子に置き換えて電極膜の熱膨張率を Si ウエハの熱膨張率に近づけることで、Si ウエハの反りを抑える方法が開示されている。

【0007】

【特許文献 1】

特開平 10-247418 号公報

【特許文献 2】

特開 2000-090733 号公報

【特許文献 3】

特開 2001-202822 号公報

【特許文献 4】

特開 2001-313402 号公報

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、従来の特許文献 1～3 に開示されている導電性ペーストを、S i ウエハ（基板）の片面の全面に、スクリーン印刷などで塗布し、乾燥、焼成して電極を形成した場合、電極膜の焼成収縮、および電極と S i ウエハ界面に形成される A l－S i 合金層と S i ウエハとの熱膨張係数の違いにより、図 2 に示すように S i ウエハに反りが発生した。この S i ウエハの反りにより、S i 太陽電池セル生産に際して裏面電極形成以後の工程において、搬送時、カセット収納時、加工時などにハンドリングエラーや S i ウエハの割れが発生しやすく、製造歩留まりが低下するという問題があった。また、近年、太陽電池の生産性を向上させるため、S i ウエハの薄厚化、大面積化が検討されているなかで、この S i ウエハの反りを防止することがより一層重要となってきた。

【0009】

なお、特許文献 4 に開示された導電性ペーストの場合、電極膜の熱膨張率を S i ウエハの熱膨張率と同等にして S i ウエハの反りを 0 とするためには、ペースト材料の A l 粉末のほぼ全量を S i 粒子に置き換える必要がある。S i ウエハの反りを要求レベル以内に抑えるためには、大量の S i 粒子を添加する必要があるが、これによって逆に電極特性が低下する。このように、特許文献 4 に開示された方法は、S i ウエハの反りを抑える方法として、まだ不十分である。

【0010】

そこで、本発明の目的は、S i 太陽電池の裏面電極用として用いたとき、S i 太陽電池の裏面電極としての機能を維持しつつ、焼成時の電極膜の焼成収縮が小さく、S i ウエハの反りを抑えることができる導電性ペーストを提供することにある。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するため、本発明の導電性ペーストは、A l 粉末、ガラスフリ

ット、有機ビヒクル、および該有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有し、該粒子は有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも1種であることを特徴とする、Si太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペーストである。

【0012】

そして、前記有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の大きさは、平均粒子径で $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0013】

また、前記有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の含有量は、前記Al粉末100重量部に対して1～10重量部であることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明のSi太陽電池の裏面電極形成用に用いられる導電性ペーストは、Al粉末、ガラスフリット、有機ビヒクル、および該有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有するものであり、該粒子は有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも1種である。

【0015】

そして、導電性ペースト中のAl粉末、ガラスフリット、有機ビヒクルについては、Alペーストとして一般に用いられているものであれば特に限定されるものではない。すなわち、Al粉末としては、球形、偏平、不定形など種々の形状のものが用いられ、その平均粒径は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。ガラスフリットとしては、 $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 系、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系などが用いられる。有機ビヒクルとしては、セルロース系樹脂やアルキッド樹脂などをタービネオール、カルビトール、セルソルブなどに溶解したものが一般的であり、さらに必要に応じて可塑剤、表面処理剤などの添加剤を用いることができる。そして、導電性ペースト中のAl粉末、ガラスフリット、および有機ビヒクルの割合は、一般的には、Al粉末が60～80重量%、ガラスフリットが1～5重量%、有機ビヒクルが15～40重量%程度とされる。

【0016】

また、導電性ペースト中の、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子としては、有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも1種が用いられる。これら粒子は、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性であるため、ペースト中に固体粒子として存在しており、このペーストをS i ウエハ（基板上）にスクリーン印刷などで塗布し乾燥させると、これら粒子が分散した塗膜が得られる。その後、この乾燥塗膜を焼成すると、塗膜中に分散していた粒子は燃焼し消失して、微細な空孔が多数形成された構造の電極が得られる。そして、電極の焼成収縮はこの電極内部に存在する多数の微細な空孔によって緩和され、その結果、S i ウエハの反りが抑えられる。

【0017】

また、上記した機能を示す粒子としては、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性であり、電極焼成過程にて燃焼して焼失する、有機化合物粒子あるいは炭素粒子であればその効果が得られるが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂の硬化物より形成された合成樹脂粒子が、耐有機ビヒクル溶解性、燃焼性の点で特に好ましい。

【0018】

また、これらの粒子は、球形、偏平、不定形など種々の形状のものをを用いることができ、その平均粒径は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満の微粒子では、粒子の凝集性が強く、また比表面積が大きく吸油量が多くなるため、ペースト中への均一分散が困難になる場合があり、またペースト粘度が大きく上昇する場合がある。一方、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ を超える粗粒子では、スクリーン印刷で目詰まりがおこって均一な電極膜を形成できない場合があり、また、燃焼が局部的に激しく起きるため、燃焼時の発生ガスにより電極膜が局部的に破壊され外観不良が増加し、電極性能が低下する場合がある。

【0019】

また、これらの粒子のペースト中の含有量はA l 粉末100重量部に対して1～10重量部であることが好ましい。A l 粉末100重量部に対して1重量部未満では、得られる電極膜中の空孔の占める割合が少なく、電極の焼成収縮を緩和する効果が小さく、効果的なS i ウエハの反り防止が得られないことがある。一

方、Al 粉末 100 重量部に対して 10 重量部を超えると、電極膜中の空孔が多くなりすぎて電極膜の機械的強度が低下したり、燃焼時の発生ガスにより電極膜が破壊され気泡やワレなどの外観不良が発生したり、さらには、電極性能が顕著に低下する場合がある。

【0020】

【実施例】

（実施例 1）

まず、平均粒径が $3\mu\text{m}$ の Al 粉末と、 $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ 系の平均粒径 $1\mu\text{m}$ のガラスフリットと、エチルセルロース樹脂とアルキッド樹脂を α -テルピネオールに溶解して作製した有機ビヒクルを準備した。また、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子として、表 1 に示す有機化合物粒子または炭素粒子を準備した。なお、これら粉末（粒子）の平均粒径は、エタノールとイソプロピルアルコールの混合溶剤を分散媒体として、レーザー回折散乱式の粒度分布測定装置を用いて測定した。

【0021】

次に、Al 粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを、Al 粉末が 70 重量%、ガラスフリットが 3 重量%、有機ビヒクルが 27 重量%となるように秤量し、さらに Al 粉末 100 重量部に対して、表 1 に示す粒子を 5 重量部添加し、3 本ロールミルで混練して、試料 1～4 の導電性ペーストを得た。

【0022】

また、比較例として、Al 粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを、Al 粉末が 70 重量%、ガラスフリットが 3 重量%、有機ビヒクルが 27 重量%となるように秤量し、3 本ロールミルで混練して、試料 5 の導電性ペーストを得た。

【0023】

【表 1】

試料	粒子の材質	粒子の平均粒径 (μm)
1	ポリエチレン	5
2	アクリル樹脂	5
3	炭素粒子	5
4	テレフタル酸	5

【0024】

次に、40 mm (縦) × 20 mm (横) にカットした、pn 接合で構成される厚さ 350 μm の太陽電池用の Si ウエハ (基板) を用意した。その後、この Si ウエハの p-Si 面側の表面に、試料 1～5 のペーストをスクリーン印刷によりほぼ全面に塗布し、150℃で乾燥させた。その後、近赤外炉において最高温度 700℃で焼成して厚み 30 μm の裏面電極を形成し、試験試料をそれぞれ作製した。

【0025】

次に、得られた試験試料、すなわち裏面電極を形成した Si ウエハの反り量を測定した。また、裏面電極面の状態を目視にて観察した。これらの結果を表 2 に示す。なお、Si ウエハの反り量は、接触式表面粗さ計を用いて、図 2 に示すように、試験試料の裏面電極側を下にして上面 (Si ウエハ面) 側のうねりを測定して求めた。試験試料の長手方向の中央部で長さ 35 mm にわたって測定を行い、測定長の両端を結んだ最底部と中央部付近の最上部の差を Si ウエハの反り量とした。

【0026】

【表 2】

試料	反り量 (μm)	電極表面状態
1	30	気泡、ワレ等なし
2	25	気泡、ワレ等なし
3	35	気泡、ワレ等なし
4	30	気泡、ワレ等なし
* 5	60	気泡、ワレ等なし

【0027】

表 2 から明らかなように、試料 1 ～ 4 のように、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有する本発明の範囲内のペーストを用いて Si ウエハ上に裏面電極を形成した場合、Si ウエハの反り量は、Al 粉末 100 重量部に対して 5 重量部と少量の添加により、上記粒子を含有しない比較例の試料 5 と比べて、約 1/2 以下と大幅に抑えられる。なお、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の種類による顕著な差はないが、アクリル樹脂を用いた場合がやや反りが少ないという傾向を示している。また、焼成後の電極表面状態についても、焼成時に発生する燃焼ガスによる気泡、ワレなどの欠陥は認められず良好である。

【0028】

また、図 3 に、試料 2 および試料 5 の裏面電極断面の SEM 写真を示す。(a) が本発明の範囲内の試料 2 であり、(b) が比較例の試料 5 である。図 3 から明らかなように、試料 2 は、有機化合物粒子の添加により、裏面電極内に多数の微細な空孔 (SEM 写真中の黒色部) が形成されていることが確認できる。また、試料 2 のように多数の空孔が形成された場合においても、Si 太陽電池の裏面電極としての機能を発現するもととなる Al-Si 合金層 2c の形成状態は、比較例の試料 5 と比べて遜色ないことがわかる。したがって、本発明の導電性ペーストにより、従来と同等の、Si 太陽電池の裏面電極としての機能が得られているものと判断できる。

【0029】

(実施例 2)

実施例 1 と同じ、A 1 粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを準備した。また、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子として、平均粒子径が 0.3、0.5、1.5、5.0、10 μm のアクリル樹脂をそれぞれ準備した。

【0030】

次に、A 1 粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを、A 1 粉末が 70 重量%、ガラスフリットが 3 重量%、有機ビヒクルが 27 重量%となるように秤量し、さらに A 1 粉末 100 重量部に対して、上記した粒径の異なるアクリル樹脂をそれぞれ 5 重量部添加し混練して、試料 6～10 の導電性ペーストを得た。なお、試料 6 の導電性ペーストについては、他のペーストと比較して高粘度化が確認された。

【0031】

次に、実施例 1 と同様にして、S i ウエハに裏面電極を形成した試験試料を作製した。その後、実施例 1 と同様にして、S i ウエハの反り量を求め、裏面電極状態を観察した。これらの結果を表 3 に示す。なお、表 3 には、実施例 1 で作製した、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子いずれも含有しない試料 5 の結果を、比較例として再掲載する。

【0032】

【表 3】

試料	平均粒子径 (μm)	反り量 (μm)	電極表面状態
6	0.3	43	気泡、ワレ等なし
7	0.5	35	気泡、ワレ等なし
8	1.5	30	気泡、ワレ等なし
9	5.0	25	気泡、ワレ等なし
10	10	30	気泡、ワレ等なし
*5	—	60	気泡、ワレ等なし

【0033】

表 3 より明らかなように、試料 7～10 のように、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の大きさとしては、平均粒子径で 0.5～10 μm の範囲が特に好ましい。

【0034】

(実施例3)

実施例1と同じ、Al粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを準備した。また、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子として、平均粒径が5.0 μm のアクリル樹脂を準備した。

【0035】

次に、Al粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを、Al粉末が70重量%、ガラスフリットが3重量%、有機ビヒクルが27重量%となるように秤量し、さらにAl粉末100重量部に対して、アクリル樹脂を0.5、1.0、2.5、5.0、7.5、10重量部添加し混練して、試料11～16の導電性ペーストを得た。

【0036】

次に、実施例1と同様にして、Siウエハに裏面電極を形成した試験試料を作製した。その後、実施例1と同様にして、Siウエハの反り量を求め、裏面電極状態を観察した。これらの結果を表4に示す。なお、表4には、実施例1で作製した、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子いずれも含有しない試料5の結果を、比較例として再掲載する。

【0037】

【表4】

試料	添加量 (重量部)	反り量 (μm)	電極面状態
11	0.5	45	気泡、ワレ等なし
12	1.0	40	気泡、ワレ等なし
13	2.5	30	気泡、ワレ等なし
14	5.0	25	気泡、ワレ等なし
15	7.5	22	気泡、ワレ等なし
16	10	20	気泡、ワレ等なし
*5	—	60	気泡、ワレ等なし

【0038】

表4より明らかなように、試料12～16のように、有機ビヒクルに難溶解性

または不溶解性の粒子の含有量は、Al 粉末 100 重量部に対して 1～10 重量部の範囲が特に好ましい。

【0039】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明の、Si 太陽電池の裏面電極に用いられる導電性ペーストは、Al 粉末、ガラスフリット、有機ビヒクル、および有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の有機化合物粒子または炭素粒子を含有するものである。

【0040】

そして、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の有機化合物粒子または炭素粒子は、ペースト中では固体粒子状態で存在し、焼成時に燃焼し消失することにより、電極内に微細な空孔を多数形成する。このため、電極焼成時の電極の焼成収縮がこの電極内部に存在する多数の微細な空孔によって緩和され、その結果、Si ウエハ（基板）の反りが抑えられる。

【0041】

したがって、本発明の Si 太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペーストを用いることにより、Si ウエハの反りが抑えられ、Si 太陽電池製造時の Si ウエハの割れを防いで、製造歩留まりを向上させることができると共に、Si ウエハの薄厚化、大面積化の実用化に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した Si 太陽電池の断面図であり、（a）は Si 太陽電池の全体的な説明図であり、（b）は p-Si 層と裏面電極の界面を拡大した説明図である。

【図 2】

導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した Si ウエハの断面図である。

【図 3】

導電性ペーストを用いて Si ウエハ上に形成した裏面電極の断面 SEM 写真であり、（a）は本発明の導電性ペーストを用いた裏面電極であり、（b）は比較

例の導電性ペーストを用いた裏面電極である。

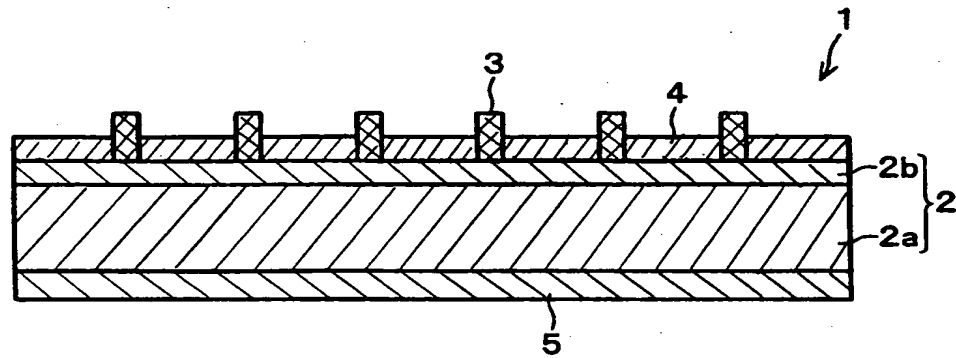
【符号の説明】

- 1 S i 太陽電池
- 2 S i ウエハ
- 2 a n - S i 層
- 2 b p - S i 層
- 2 c A l - S i 合金層
- 2 d p + 電解層
- 3 受光面電極
- 4 反射防止膜
- 5 裏面電極

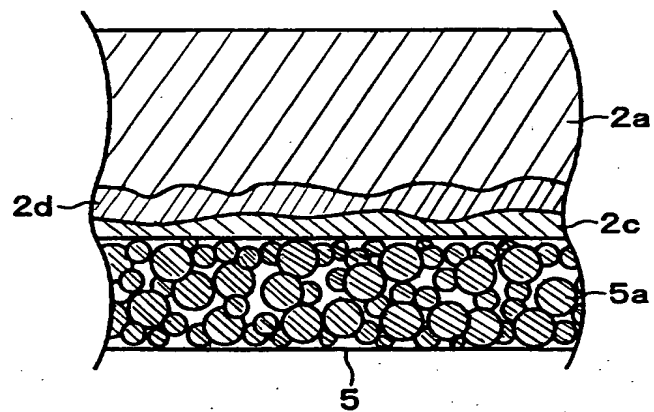
【書類名】 図面

【図 1】

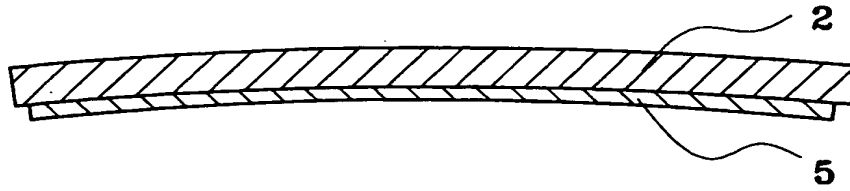
(a)



(b)

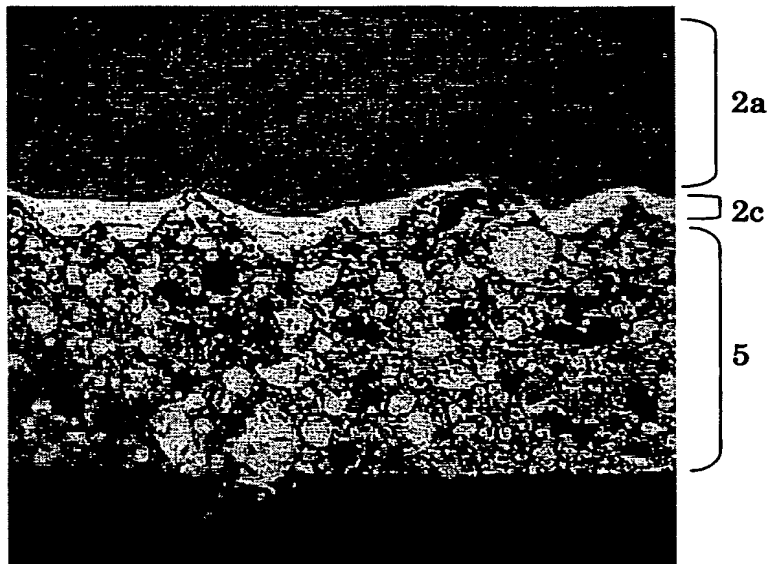


【図 2】



【図 3】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Si 太陽電池の裏面電極用として用いたとき、Si 太陽電池の裏面電極としての機能を維持しつつ、焼成時の電極膜の焼成収縮が小さく、Si ウエハの反りを抑えることができる導電性ペーストを提供する。

【解決手段】 Al 粉末、ガラスフリット、有機ビヒクル、および該有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有し、この粒子は有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも 1 種である、Si 太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペースト。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 3 1 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 2 3 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

氏 名

株式会社村田製作所